



PATENT
1403-0256P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: MURAOKA, Kiyoshige et al. Conf.:
Appl. No.: 10/679,406 Group: Unassigned
Filed: October 7, 2003 Examiner: Unassigned
For: TUBELESS TIRE

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

October 23, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following applications:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-------------------|
| JAPAN | 2002-294590 | October 8, 2002 |
| JAPAN | 2002-370471 | December 20, 2002 |
| JAPAN | 2002-370472 | December 20, 2002 |
| JAPAN | 2002-370473 | December 20, 2002 |

A certified copy of the above-noted applications are attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Andrew D. Meikle, #32,868

ADM:bmp
1403-0256P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachments

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 3]

出 願 人 住友ゴム工業株式会社
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2 0 0 3 年 8 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13755

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B60C 5/14

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 村岡 清繁

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 八木 則子

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 西岡 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【包括委任状番号】 9300342

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエングム、ブタジエングム、スチレンイソプレングムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のジエン系ゴム 100～40 重量%と、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、炭素数が 4～7 のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のブチル系ゴム 0～60 重量%を含むゴム成分、微分散した粒径が 5 μ m 以下、アスペクト比が 50～5000 の無機層状化合物、 $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ （ここで n は 1～5 の整数を表し、 M は Al、Mg、Ti、Ca から選ばれる少なくとも 1 つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、 x は 0～10 の整数を表し、 y は 2～5 の整数を表し、 z は 0～10 の整数を表す）で表される無機充填剤およびシランカップリング剤を含有するゴム組成物からなるカーカス層の内面に、粒径が 5 μ m 以下、アスペクト比が 50～5000 の無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤ。

【請求項 2】 前記ガスバリアー層が、無機層状化合物を溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながらタイヤ内側に塗布したあと溶媒を系から除去することによって得られる請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】 前記ゴム組成物に含まれる無機層状化合物が有機化処理されている請求項 1 または 2 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 インナーライナーを有しない請求項 1、2 または 3 記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気透過性が大幅に低減されたゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

従来の空気入りタイヤに関して、タイヤ内部に空気を入れることで重荷を支えたり、乗り心地性能などの各種特性を発現できるため、タイヤ内の空気圧を保持することは非常に重要である。そこで、空気入りタイヤの内面には、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどのような空気透過性の低いゴムからなるインナーライナー層が設けられている。一方、燃費の低減は自動車における大きな技術課題の一つであり、この一環として空気入りタイヤの軽量化に対する要求も益々強いものになっている。

【 0 0 0 3 】

このようなゴム組成物ができれば、インナーライナーを薄肉化することができタイヤの軽量化が図れる。

【 0 0 0 4 】

空気入りタイヤのインナーライナー層としてブチルゴムなどの空気透過性の低いゴムに代えて種々の材料を用いる技術が提案されている。例えば、特許文献 1 にはタイヤの内面にさらに空気透過性の低いポリ塩化ビニリデン、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの合成樹脂の溶液または分散液を塗布することが開示されている。しかしながら、この公報に開示の技術は、空気入りタイヤ内部のゴム層と合成樹脂層の接着性に問題があり、またインナーライナー層が耐湿性に劣るという欠点がある。

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 には、タイヤ内面をハロゲン化処理し、その上にメトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリウレタンとポリ塩化ビニリデンのブレンド、ポリウレタンとポリフッ化ビニリデンのブレンドのポリマー皮膜を形成することが開示されている。また、特許文献 3 にはメトキシメチル化ナイロンの薄膜をインナーライナーとする空気入りタイヤが開示されており、この技術によれば、グリーントイヤ内面または加硫後のタイヤ内面にメトキシメチル化ナイロンの溶液またはエマルジョンを散布または塗布することが開示されている。しかしながら、これらの公報に開示されている技術においても薄膜の耐水性に劣る欠点に加え、

膜厚の均一性を保持することが困難な欠点を有している。

【0 0 0 6】

さらに、特許文献 4 には、ポリ塩化ビニリデンフィルムまたはエチレンビニルアルコール共重合体フィルムからなる空気透過性の低い層と、ポリオレフィン系フィルム、脂肪族ポリアミドフィルムまたはポリウレタンフィルムからなる接着層を有した薄膜をタイヤの空気透過防止層として使用している例がある。しかしながら、この技術では空気透過性の低い層が柔軟性に欠け、タイヤ走行時の材料伸縮に薄膜が追従できず、亀裂が発生することがあった。

【0 0 0 7】

さらに、特許文献 5 にはタイヤインナーライナー用ゴム組成物として炭素数が 4 ～ 7 のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムにカーボンブラック、可塑剤および加硫剤を含む組成物をタイヤインナーライナーに使用することが提案されている。しかしながら、かかるインナーライナーでは空気透過係数が高く、さらなるタイヤの軽量化は適当でない。

【0 0 0 8】

さらに、特許文献 6 ～特許文献 1 0 などに示されるポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂およびイミド系樹脂とエラストマーをブレンドまたは動的架橋させたゴム組成物をタイヤインナーライナーに用いることが提案されている。しかしながら、これらのゴム組成物ではタイヤ成形、加硫などの加工時に他のゴム材料の伸縮に追従するのが困難であることや、走行時にも亀裂が発生することがあった。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特公昭 4 7 - 3 1 7 6 1 号公報

【特許文献 2】

特開平 5 - 3 3 0 3 9 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 5 - 3 1 8 6 1 8 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 4 0 2 0 7 号公報

【特許文献 5】

特開平 5 - 5 0 8 4 3 5 号公報

【特許文献 6】

特開平 8 - 2 5 9 7 4 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 1 - 1 9 9 7 1 3 号公報

【特許文献 8】

特開 2 0 0 0 - 6 3 5 7 2 号公報

【特許文献 9】

特開 2 0 0 0 - 1 5 9 9 3 6 号公報

【特許文献 1 0】

特開 2 0 0 0 - 1 6 0 0 2 4 号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

前述のとおり、空気透過性の低い組成物をインナーライナー層に用いる種々の提案はなされているが、いまだ実用化されるには至っていない。したがって、本発明の目的は、空気入りタイヤの空気入り内圧保持性を損なうことなく、タイヤの軽量化を可能にした空気入りタイヤを提供することにある。詳細には、従来用いられているカーカス層の空気透過性が大幅に低減され、その内側に空気透過性が大幅に低減されたガスバリアー層を塗布しガスバリアー層を生成させることでインナーライナーを除去した大幅な軽量化を図ることを目的とする。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエングム、ブタジエングム、スチレンイソプレングムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のジエン系ゴム 1 0 0 ~ 4 0 重量%と、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、炭素数が 4 ~ 7 のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のブチ

ル系ゴム 0～60 重量%を含むゴム成分、微分散した粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が 50～5000 の無機層状化合物、 $n\text{M} \cdot x\text{SiO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ （ここで n は 1～5 の整数を表し、 M は Al 、 Mg 、 Ti 、 Ca から選ばれる少なくとも 1 つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、 x は 0～10 の整数を表し、 y は 2～5 の整数を表し、 z は 0～10 の整数を表す）で表される無機充填剤およびシランカップリング剤を含有するゴム組成物からなるカーカス層の内側に、粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が 50～5000 の無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤに関する。このようなタイヤを用いることにより、タイヤの軽量化と低い空気透過性との両特性を改善することができ、本発明を完成した。

【0012】

前記ガスバリアー層は、無機層状化合物を溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながらタイヤ内側に塗布したあと溶媒を系から除去することによって得られることが好ましい。

【0013】

前記ゴム組成物に含まれる無機層状化合物は有機化处理されていることが好ましい。

【0014】

インナーライナーを有しない空気入りタイヤが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の空気入りタイヤは、ゴム成分、微分散した無機層状化合物、無機充填剤およびシランカップリング剤を含有するカーカスゴムからなるカーカス層を有する。

【0016】

本発明におけるカーカスゴムに使用するゴム成分は、ジエン系ゴムおよびブチル系ゴムからなる。

【0017】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソpreneゴム（IR）、スチレ

ンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンイソプレンブタジエンゴム（SIBR）などがあげられる。これらは、ゴム成分中に1種類または2種類以上含まれてもよい。

【0018】

ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）および炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムがあげられる。これらは、ゴム成分中に1種類または2種類以上含まれてもよい。ハロゲン化ブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴムおよび臭素化ブチルゴムがあげられる。これらの中で、下層と接着性を考えると反応性の高い塩素化ブチル、臭素化ブチルまたは炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムが好ましく、炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムがより好ましい。

【0019】

ジエン系ゴムとブチル系ゴムとの配合比率は、ブチル系ゴムが0～60重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは20～40重量%である。ブチルゴムが60重量%より多いと、カーカスゴムとしての接着性や耐久性が不十分である。

【0020】

本発明におけるカーカスゴムに用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機化合物であり、粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50～5000であるものならとくに限定はされない。無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物）、カルコゲン化物、粘土系鉱物、珪酸塩などがあげられる。前記無機層状化合物の粒径が5 μ mより大きいと、タイヤ製造時における加工性が低下したり、カーカスゴムの耐久性が悪化する傾向がある。前記無機層状化合物のアスペクト比は、50～5000であり、200～3000の範囲がより好ましい。アスペクト比が50未満であれば空気透過性の低さが十分でなく、5000よりも大きいものは技術的に難しく、経済的にも高価のものとなる。

【0021】

このような無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。これらの中でも膨潤性をもつ粘土系鉱物が好ましい。粘土系鉱物はシリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの4面体層がアルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。前者としてはカオリナイト族、アンチゴライト族類をあげることができる。後者としては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などをあげることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフェライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、パーキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などをあげることができる。

【0022】

前記無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、特に限定はされないが、例えば天然の膨潤性粘土系鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどがあげられ、水やメタノールなどのアルコール類がより好ましい。

【0023】

カーカスゴムに用いられる無機層状化合物の量は、ゴム成分100重量部に対して0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部である。0.5重量部未満では十分に低い空気透過性が達成されない。また、20重量部より多いとゴムが硬くなりすぎて成型時や走行時の変形に追従できない。

【0024】

また、本発明において、ゴム成分に含まれる無機層状化合物は、有機化処理されていることが好ましい。ここで、有機化処理とは、第4級アンモニウム塩でイオン交換処理することである。第4級アンモニウム塩の具体例として、たとえばジ

メチルジヒドロ牛脂第4級アンモニウム塩 (dimethyl dihydrogenated tallow quaternary ammonium)、ジメチルジヒドロ牛脂2-エチルヘキシル第4級アンモニウム塩 (dimethyl dihydrogenated tallow 2-ethylhexyl quaternary ammonium)、ジメチルベンジルヒドロ牛脂第4級アンモニウム塩 (dimethyl benzylhydrogenated tallow quaternary ammonium) などがあげられる。なかでもコスト面よりジメチルジヒドロ牛脂第4級アンモニウム塩が好ましい。

【0025】

本発明において、無機層状化合物は、ゴム成分中に微分散している。ここで、無機層状化合物が微分散している状態とは、無機層状化合物において層状のフィラーが、はく離していることである。具体的には、透過型電子顕微鏡 (TEM) による直接観察や層状珪酸塩を含むゴム組成物にX線回折を試みたときに、 6° のピークが消滅していることである。

【0026】

本発明におけるカーカスゴムに配合される無機充填剤は、 $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ (ここで n は1~5の整数を表し、 M は、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも1つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、 x は0~10の整数を表し、 y は2~5の整数を表し、 z は0~10の整数を表す) で表される化合物である。 $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ で表される無機充填剤の配合量は、前記ゴム成分100重量部に対して10重量部以上であることが好ましく、10~80重量部であることがより好ましい。10重量部未満では目的とする樹脂との十分な接着性が得られない傾向があり、80重量部よりも多いと加工性が悪くなる。無機充填剤としては、シリカや炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、クレー、タルク、酸化マグネシウムなどがあげられ単独または併用することもできる。本発明におけるカーカスゴムは、前記無機充填剤のほかにカーボンブラックと併用することもでき、その他の薬品オイルなどの可塑剤、粘着付与剤、硫黄、亜鉛華などの架橋剤、架橋助剤などタイヤ用ゴム配合に用いられる一般的なものを含むことができる。

【0027】

本発明におけるカーカスゴムは、シランカップリング剤を含む。シランカップリング剤としては、たとえば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -（ポリエチレンアミノ）-プロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N'-ビニルベンジル-N-トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン塩などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。これらのうちでは、カップリング剤添加効果とコストの両立の点から、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなどが好ましい。

【0028】

シランカップリング剤の配合量は、好ましくは無機充填剤の配合量の1～20重量%、さらに好ましくは5～15重量%である。シランカップリング剤の配合量が1重量%未満であると無機充填剤とゴムとの結合が弱くなり、タイヤに使用した時に発熱量が増加する傾向があり、また、20重量%をこえてもカップリング剤が過剰に配合されるだけで、コスト高になる傾向がある。

【0029】

空気透過性が低減されるには、カーカスコードより内側のゴムの改善が必要である。本発明の材料を用いる際、耐久性の観点より、片側（外側）に従来ゴムを用いることで耐久性の低下が防げるうえに、空気透過性の低いブチル含量が非常に高いカーカスゴムが適用できる。すなわち本発明の空気入りタイヤは、前記カーカスゴムをカーカス層の内面側のみに用いることが好ましい。

【0030】

本発明の空気入りタイヤは、前記カーカスゴムからなるカーカス層の内側に、無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する。ガスバリアー層に

用いられる樹脂は、特に限定はされないが、例えばポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリルニトリル（PAN）、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類などがあげられる。好ましい例としては、樹脂単位重量当たりの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20～60%の割合を満足する高水素結合性樹脂があげられる。さらに好ましい例としては、高水素結合性樹脂の樹脂単位重量当たりの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が30～50%の割合を満足するものがあげられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基としては水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などがあげられる。イオン性基としてはカルボキシレート基、スルホン酸イオン基、リン酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などがあげられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基またはイオン性基のうちさらに好ましいのは、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基などがあげられる。

【0031】

具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール分率41モル%以上のエチレンービニルアルコール共重合体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、セルロースなどのような多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリベンゼンスルホン酸、ポリベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、そのアンモニウム塩ポリビニルチオール、ポリグリセリンなどがあげられる。

【0032】

高水素結合性樹脂のさらに好ましいものとしては、ポリビニルアルコール、多糖類があげられる。ここでいうポリビニルアルコールとは、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解して得られるものであり、正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったものである。ここで、ケン化の割合はモル百分率で70%以上が好ましく、特に85%以上のものがさらに好ましい。また、

重合度は100以上5000以下が好ましい。

【0033】

ここでいう多糖類とは、種々の単糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。例えば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサンなどがあげられる。

【0034】

ガスバリアー層に用いられる無機層状化合物と樹脂の組成比（体積比）は、特に限定されないが、一般的には体積比が5/95～90/10の範囲であり、体積比が5/95～50/50の範囲であることがより好ましい。また、無機層状化合物の体積分率が5/95より小さい場合には、バリア性能が十分でなく、90/10より大きい場合には製膜性が良好でない。

【0035】

ガスバリアー層に用いられる無機層状化合物と樹脂よりなる組成物の配合方法は、特に限定はされないが、例えば、樹脂を溶解させた溶液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合する方法、無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加する方法、また、樹脂と無機層状化合物を熱混練りする方法などがあげられる。とりわけ大きなアスペクト比を有する無機層状化合物を含む組成物を得る方法としては前二者が好ましく用いられる。

【0036】

基材（カーカス層）にガスバリアー層を積層する方法は、とくに限定されないが、ガスバリアー層の塗工液を基材表面に塗布したのち、乾燥することで溶媒を系から除去し、熱処理を行なうコーティング法や、ガスバリアー層を基材に後からラミネートする方法などがあげられる。また、基材にコーティングする方法としては、タイヤ生カバー状態でカーカス層の内面に塗工液を塗布する方法と、加硫した後のタイヤに塗工液を塗布する方法が用いられる。

【0037】

得られるガスバリアー層の厚さは、0.5mm以下であることが好ましい。より好ましくは、0.001mm～0.5mmの範囲である。ガスバリアー層の厚さが、0.001mm未満であるとタイヤでの低い空気透過性が達成されず、0.5mmより厚いと、軽量化の効果が少ない。

【0038】

本発明のタイヤ用ゴム材料の空気透過係数は、 $30 (\times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、20以下の範囲である。空気透過係数が30を超えると、低い空気透過性が達成されない傾向がある。本発明のタイヤの空気透過係数は、JIS K7126「プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法（A法）」に準じて測定する。

【0039】

本発明のタイヤの内圧低下率は、2.5（%/月）以下であることが好ましい。2.5%を超えると、タイヤ内圧の低下が顕著になる。

【0040】

本発明のタイヤの内圧低下率は、初期内圧200kPa、無負荷条件にて室温25℃で3カ月間放置して、測定間隔4日毎に圧力を測定する。測定圧力 P_t 、初期圧力 P_0 および経過日数 t として、関数：

$P_t / P_0 = \exp(-\alpha t)$ に回帰して α 値を求める。得られた α を用い、 $t = 30$ を下式に代入し、 β 値を得る。

$$\beta = \{1 - \exp(-\alpha t)\} \times 100$$

この β 値を1カ月当たりの圧力低下率（%/月）とする。

【0041】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0042】

ガスバリアー層の材料作製方法

（塗工液1）

合成マイカ（Na-Ts）；トピー工業（株）製をイオン交換水に0.65重量%となるように分散させ、これを無機層状化合物分散液（A液）とする。当該合成マイカ（テトラシリリックマイカ（Na-Ts））の粒径は977nm、アスペクト比は1043である。また、ポリビニルアルコール（PVA210；（株）クラレ製、ケン化度；88.5%、重合度1000）をイオン交換水に0.325重量%になるように溶解させこれを樹脂溶液（B液）とする。A液とB液とをそれぞれの固体成分比（体積比）が無機層状化合物／樹脂＝3／7となるように混合し、これを塗工液とした。

【0043】

（塗工液2）

ポリビニルアルコール（PVA210；（株）クラレ製、ケン化度；88.5%、重合度1000）をイオン交換水に0.325重量%になるように溶解させ、これを塗工液とした。

【0044】

（ゴム組成物の製造（ゴム配合1～10の製造およびインナーライナー））

以下に示す材料および加工方法により、表1に示す各種供試ゴム組成物（ゴム配合1～10およびインナーライナー）を製造した。

【0045】

（材料）

天然ゴム：テックビーハング社製のRSS#3

BR-IIR：エクソンプロモブチル2255（ハロゲン化ブチルゴム）

ナトリウムベントナイト：クニミネ工業（株）製のクニピアF（1次粒径100～2000nm、アスペクト比平均320、膨張力45ml／2g以上の粘土系鉱物）

HAF：三菱化学（株）製のダイヤブラックH

シリカ：デグサ製のウルトラジルVN3（N₂SA；210m²／g）

シランカップリング剤：デグサ製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

レジン：エッソ石油社製のESCOREZ 1102

オイル A：ジャパンエナジー（株）製の JOMO プロセス X140

オイル B：昭和シェル石油（株）製のマシン油 22

ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸

亜鉛華：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華 1 号

硫黄：鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤 NS：大内新興化学工業（株）製のノクセラー NS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）

加硫促進剤 D：大内新興化学工業（株）製のノクセラー D（N，N'-ジフェニルグアニジン）

【0046】

（加工方法）

評価配合を表 1 に示す配合処方に従い、硫黄、亜鉛華および加硫促進剤以外の配合剤を BR 型バンバリーで混練りをしてマスターバッチを作製したのち、8 インチロールにてマスターバッチと硫黄、亜鉛華、加硫促進剤を混練りした各種供試ゴム組成物を得た。これらの配合物を 170℃で 15 分間プレス加硫をして加硫物を得た。空気透過性試験用の加硫物は、1 mm のスクラブシートを 170℃で 15 分間プレス加硫してサンプルとした。

【0047】

【表1】

表1

| ゴム配合 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | インター イナール配合 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| 天然ゴム | 100 | 100 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | — | — | 50 |
| BR-IIR | — | — | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 100 | 100 | 50 |
| HAF | 50 | 50 | 50 | 50 | 20 | 20 | — | — | 25 | 25 | 50GPF |
| ナトリウムペントナイト | — | 5 | — | 5 | — | 5 | — | 5 | — | 5 | — |
| オイルA | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | — | — | 15 |
| シリカ | — | — | — | — | 20 | 20 | 50 | 50 | 25 | 25 | — |
| シランカップリング剤 | — | — | — | — | 2 | 2 | 5 | 5 | 3 | 3 | — |
| レジン | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| オイルB | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | 10 | — |
| ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 亜鉛華 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 硫黄 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0.5 | 0.5 | 1.5 |
| 加硫促進剤NS | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 加硫促進剤D | — | — | — | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — |

配 合 (重量部)

【0048】

(製膜方法)

ゴム組成物における製膜方法は、表 2 に示す配合処方にしたが、前記ゴム配合 1 ～ 1 0 により得られた各種ゴムサンプルの上に、塗工液 1 または 2 をキャスト製膜後、あるいは製膜処理を行わずに、1 0 0℃で 1 0 分間熱処理を行なった。これらの処理で得られる膜厚は、5 μ m である。

【0 0 4 9】

タイヤにおける製膜方法は、加硫後のタイヤの内部に、所定のスプレーガンを用い塗工液を塗布し乾燥させる。その後、1 0 0℃で 1 0 分間熱処理を行なった。これらの処理で得られる膜厚は、約 2 μ m である。

【0 0 5 0】

(空気透過係数測定方法)

J I S K 7 1 2 6 「プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法 (A 法)」に準じる。

試験気体：空気 (窒素：酸素 = 8 : 2)

試験温度：2 5℃

【0 0 5 1】

(タイヤでの評価)

各種ゴム組成物をカーカス層に用いて、1 9 5 / 6 5 R 1 4 タイヤを作製し、初期内圧 2 0 0 k P a、無負荷条件にて室温 2 5℃で 3 カ月間放置して、測定間隔 4 日毎に圧力を測定する。測定圧力 P_t 、初期圧力 P_0 および経過日数 t として以下の関数に回帰して α 値を求める。

$$P_t / P_0 = \exp(-\alpha t)$$

得られた α を用い、 $t = 30$ を下式に代入し、 β 値を得る。

$$\beta = \{1 - \exp(-\alpha t)\} \times 100$$

この β 値を 1 カ月当たりの圧力低下率 (% / 月) とする。

【0 0 5 2】

(タイヤ耐久試験)

所定のタイヤを用いて走行速度 8 0 k m / h、内圧 1 9 0 k P a、荷重 4 6 4 k g の条件で室内ドラム試験を行う。走行結果は、走行をはじめてからバーストもしくは、タイヤ外観の変化 (膨らみ) という異常が観測されるまでの走行距離

で示す。走行距離が長いほど耐久性がすぐれていることを示す。

【 0 0 5 3 】

実施例 1、2、比較例 3、7、17 においては、表 1 のゴム配合にしたがいゴム組成物を得、そしてそれらのゴム組成物に塗工液 1 をキャスト製膜した。

【 0 0 5 4 】

比較例 4、8、11、14、18 においては、表 1 のゴム配合にしたがいゴム組成物を得、そしてそれらのゴム組成物に塗工液 2 をキャスト製膜した。

【 0 0 5 5 】

比較例 1、2、5、6、9、10、12、13、15、16 においては、表 1 のゴム配合にしたがいゴム組成物を得、そしてそれらのゴム組成物に製膜処理を行わなかった。

【 0 0 5 6 】

表 2 は、各種ゴム組成物における空気透過係数の結果を示し、そして表 3 は、表 2 のゴム組成物を使用したタイヤでの結果を示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表 2

| | 実施例 | | 比較例 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----|---|-----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| ゴム配合 | 6 | 8 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8 | 8 | 9 | 10 | 10 | 10 |
| ガスバリアー層 配合 | 1 | 1 | - | - | 1 | 2 | - | - | 1 | 2 | - | - | 2 | - | - | 2 | - | - | 1 | 2 |
| 空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm/ cm ² ·sec \cdot cmHg) | 4 | 4 | 37 | 24 | 15 | 22 | 17 | 11 | 6 | 10 | 11 | 7 | 6 | 11 | 7 | 5 | 9 | 5 | 2 | 4 |

【0058】

【表 3】

表 3

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 7 | 17 |
| 空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm/cm 2 \cdot sec \cdot cmHg) | 4 | 4 | 37 | 24 | 15 | 6 | 2 |
| インナーライナー (空気透過係数: 19×10^{-11} cc \cdot cm/cm 2 \cdot sec \cdot cmHg) | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 | 無 | 無 |
| 内圧低下率 (%/月) | 2.0 | 2.0 | 2.5 | 4.1 | 2.7 | 2.1 | 1.8 |
| タイヤ重量 (kg) | 8.61 | 8.61 | 9.13 | 8.60 | 8.61 | 8.62 | 8.61 |
| 耐久テストの結果 (万km) | 3.0 未破壊 | 3.0 未破壊 | 3.0 未破壊 | 3.0 未破壊 | 3.0 未破壊 | 3.0 未破壊 | 1.2 サイドウォール 部膨れ |
| マシン後タイヤの内圧低下率 | 2.1 | 2.0 | 2.6 | 5.0 | 3.6 | 3.2 | 測定不可 |
| タイヤ内部のガスバリアー層の外観 | しわ無し | しわ無し | — | — | しわ多発 | しわ小 | — |

【 0 0 5 9 】

実施例 1 および 2 では、本発明の特許請求の範囲に記載のゴム配合 6 および 8 を使用し、かつ塗工液 1 を薄膜に使用した。表 2 において、実施例 1 および 2 は、比較例 1 ～ 1 6 と比べて低い空気透過係数を示すことが認められる。

【 0 0 6 0 】

表 3 において、実施例 1 および 2 のゴム組成物を使用するインナーライナーのないタイヤは、比較例 1、2、3、7、17 よりも、内圧低下率、ドラム試験後の内圧低下率、タイヤ内部のガスバリアー層の外観が優れていた。またタイヤ重量も軽量であった。天然ゴムを含まないゴム配合 10 のゴム組成物を使用し、かつ塗工液 1 を薄膜に使用するタイヤ（比較例 17）は、空気透過係数が低く、内圧低下率が優れていたが、耐久性に問題が認められた。

【 0 0 6 1 】**【発明の効果】**

本発明によれば、空気入りタイヤの空気入り内圧保持性を損なうことなく、タイヤの軽量化を可能にした空気入りタイヤが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気入りタイヤの空気入り内圧保持性を損なうことなく、タイヤの軽量化を可能にした空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種類のジエン系ゴム100～40重量%と、少なくとも1種類のブチル系ゴム0～60重量%を含むゴム成分、微分散した粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50～5000の無機層状化合物、 $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ （ここでnは1～5の整数を表し、MはAl、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも1つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、xは0～10の整数を表し、yは2～5の整数を表し、zは0～10の整数を表す）で表される無機充填剤およびシランカップリング剤を含有するゴム組成物からなるカーカス層の内側に、粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50～5000の無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 2 3 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区筒井町 1 丁目 1 番 1 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社